

## 明細書

樹脂含浸硬化シートの製造装置及び製造方法と、炭素系材料シートの製造装置及び製造方法

### 技術分野

本発明は、例えば可撓性あるプリント配線板の基板や燃料電池の電極基材の製造装置及び製造方法とに関する。特に、長尺な樹脂含浸硬化シートや長尺な炭素系材料シートの連続的な製造を可能にする製造装置及び製造方法とに関する。

### 背景技術

繊維強化プラスチックからなるプリント配線板の基板は、例えば特開2000-77803号公報にも従来技術として記載されているように、パラアラミド繊維とメタアラミドパルプ、若しくは溶融液晶性芳香族ポリエステル繊維とそのパルプの抄造シートにマトリックス樹脂を含浸させた有機繊維強化プリプレグを使用して製造されている。或いは、アラミド繊維とポリエステル等の熱可塑性繊維とからなる混合ウェブを熱カレンダーで一体化した乾式シートにエポキシ樹脂を含浸させてフレキシブル（屈曲性）基板とする方法もある。これらの従来の方法により製造されたプリント配線板の基板は、例えば特開平5-24165号公報に開示されているように、長尺なプリント配線板の基板を製造工程の最終段階で所要の寸法にカットし、積層して保管される。なお、前述のフレキシブルとは基板に局部的な屈曲性が付与されていることをいう。

また、リン酸型燃料電池用の多孔質電極としては、従来から、炭素短繊維を抄造して得られた短尺な炭素繊維シートに熱硬化性樹脂を含浸させ、同樹脂を硬化した後、焼成して前記樹脂を炭素化することにより製造される多孔質炭素電極が主流となっている。

この従来の多孔質炭素電極基材は肉厚が大きく、脆性が大きいため曲げるとすぐに壊れてしまうものが多い。また、これまでの電極はせいぜい炭素繊維同士の交差部分において結着されるため、その結着点の数が少なく、繊維軸方向と比較

0500000000000000

すると厚さ方向の導電性が必ずしも高くならない。また、燃料電池内のガスや水の流通を円滑化して化学-電気エネルギー変換効率を上げるため、多孔質炭素電極基材の空孔率を高めると、導電性自体が低下するという問題もある。

そこで、例えば特開平1-160867号公報に開示されている多孔質炭素電極は、炭素化が可能な樹脂として、熱硬化可能な自己硬化タイプのレゾール型フェノール樹脂と、非自己硬化タイプのノボラック型フェノール樹脂とを併用している。このように2種類の樹脂を採用することにより、樹脂硬化時にはレゾール型フェノール樹脂のみが硬化し、その後の炭素化の際には硬化していないノボラック型フェノール樹脂が繊維間を流動して繊維同士の隙間に入り込み、炭素化されるため、導電性基材の導電性が高まる。

また、例えば特開平7-142068号公報に開示されている多孔質炭素電極基材では、炭素繊維-炭素からなる多孔質構造の電極基材のマトリックス部に、繊維長が0.1mm以下である炭素質ミルド繊維が、電極基材の厚さ方向に存在するため、厚さ方向に配された繊維同士が交差部分以外でも結着される。従って、かかる構造をもつ電極基材は、全体的な導電性、特に電極基材の厚さ方向での導電性が向上する。

一方、特開平8-2979号公報には、リン酸型燃料電池用の溝付多孔質炭素材が開示されている。同炭素材は、炭素纖維化可能な纖維及び／又は炭素纖維と、炭化又は黒鉛化可能な熱硬化性樹脂とを含むシートを抄造し、同シートを加熱加圧成形した後に、凹凸部が形成された金型内にクリアランスをもたせて配置する。その配置後に、前記シートを再加熱して膨張・完全硬化させ、次いで焼成することにより得られる。この電極基材の製法によると、溝状のガス流路が高精度に形成され、同時に軽量ではあっても機械的強度が高く、均質性、熱伝導性、ガス透過性にも優れた基材が得られるというものである。

これらのリン酸型燃料電池に代わる固体高分子型燃料電池がある。この固体高分子型燃料電池用の多孔質電極は、その電流密度がリン酸型燃料電池用電極の4～20倍と高いため、水素、酸素の供給量や、反応により生成した水の除去量が多くなる。一方、固体高分子型燃料電池の作動温度は100℃前後と低いため、生成された水が蒸発せず流動し、その水によりガス供給路が塞がり、ガス供給路

が狭くなりやすい。

そのため、固体高分子型燃料電池用の多孔質電極は、リン酸型燃料電池用の多孔質電極と比較して、ガスの拡散・透過性や、ハンドリングに耐えるための強度及び柔軟性、更には電極製造時や電極を組んだときの圧縮に耐え得る強度などが要求される。

特開平9-157052号公報には固体高分子型燃料電池用の多孔質炭素板が開示されている。同公報に開示されている多孔質炭素板は、固体高分子型燃料電池に適用させるため、特に、厚さ方向の気体透過性を高めている。同公報によれば、厚さ方向の気体透過性を高めるため、炭素短纖維を抄造して得られた、炭素短纖維を実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散したシートに、レゾール型及びノボラック型のフェノール樹脂の混合割合が2:1~1:3である混合樹脂を所要量含浸させ、そのシートを加熱して前記樹脂を炭素化して得ている。

また、固体高分子型燃料電池用の多孔質電極は、リン酸型燃料電池用の多孔質電極と比べて電流密度が高いことから、固体高分子型燃料電池の小型化に対する要望が強くなりつつあり、その実現には多孔質電極の薄型化が必要となる。固体高分子型燃料電池の電極厚みは現時点では自動車用で0.2mm、据え置き用で0.3mm程度のものがあり、上記特開平9-157052号公報にも厚さが0.2mm程度の多孔質炭素板が開示されているが、将来的には更なる薄型化が望まれるものと予想される。

ところで、上述したように、プリント配線基板の製造工程では最終工程において所要の寸法の短尺なプレートにカットされ、その後、各種機器における用途に応じた所望の寸法に加工されて使用される。また、多孔質電極基材にあっても、上述したように短尺なシート状であり、この基材を一般には15cm×15cm程度の所定の電極寸法に切断して使用される。

このように、プリント配線基板及び多孔質電極基材を短尺なシート状に製造した場合、それらの取り扱いや運送に不便であり、更には、電池組立現場において実寸法に再度切断せざるを得ず、この切断時に材料の無駄が生じる。これらの不都合をなくして、前記プリント配線基板を用いた各種の電子機器、或いは前記電

極基材を用いた電池の生産性を向上させるために、前記プリント配線基板及び電極基材を長尺品としてロール状に巻き取ることが望ましい。

しかしながら、通常のプリント配線基板は剛性が高いこともある、従来からその製造工程の最終段階で短尺のプレート状にカットすることが前提とされて取り扱っており、長尺品としてのプリント配線基板をロール状に巻き取ろうとはしていない。多孔質電極基材にあっても同様であり、柔軟性に欠けるためロール状に巻き取ることをしていない。

特に電極基材の場合には、長尺な電極基材を連続的に製造することについて、上述したいずれの公報ではいずれも全く考慮されていない。しかし、これらの公報に開示されている従来の多孔質炭素電極基材の製造方法を踏襲して連続長の炭素電極基材を製造しようとする場合、炭素短纖維を抄造して長尺な炭素纖維シートを製造し、この長尺な炭素纖維シートに熱硬化性樹脂を連続的に付与することは可能である。しかしながら、従来の一般的な多孔質炭素電極基材の製造によれば、樹脂が付与された前記炭素纖維シートを所要の短尺シートにカットしたのち、ホットプレス装置により加熱押圧して硬化させている。

こうした回分式のホットプレス装置を使い、熱硬化性樹脂が付与された長尺な炭素纖維シートに連続的な硬化処理を行おうとすれば、回分式の硬化装置の上流側及び下流側に、それぞれダンサーロールなどを設置して、硬化処理に必要な長さごとに搬送されるシートの搬送を一時的に止めて、炭素纖維シートを間欠的に硬化処理する、いわゆる半回分式とすることが考えられる。しかしながら、炭素纖維シートはプレス処理後に極めて脆くなるため、ホットプレス装置の端部、即ちプレス面と既にプレスが終了した隣接面との境界部分において同シートが欠けやすく、高品質の製品が得がたい。

本発明は上述した問題点を克服するものであり、その目的の一つは長尺な纖維製シートに樹脂を含浸、硬化させて得られた可撓性のある巻取り可能な樹脂含浸硬化シートを連続的に製造する製造装置及びその製造方法を提供することにあり、他の目的は長尺な纖維製シートに炭素化可能な樹脂を含浸、炭素化して得られた可撓性があり巻取り可能な炭素系材料シートを連続的に製造する製造装置及びその製造方法とを提供することにある。

## 発明の開示

本発明は、短纖維を抄造して得られ、未硬化樹脂を含む長尺な未硬化の纖維シートを搬送する搬送手段と、前記未硬化纖維シートの前記未硬化樹脂を硬化させて樹脂含浸硬化シートに成形する樹脂硬化手段とを有し、前記搬送手段は、駆動ロールと、従動ロールと、前記駆動ロール及び従動ロールに掛け回されるエンドレスベルトとからなる少なくとも1組の回転ベルトを備えてなることを特徴とする樹脂含浸硬化シートの製造装置を主要な構成としている。

かかる樹脂含浸硬化シートの製造装置は、長尺な未硬化纖維シートを連続的に搬送しながら、同時に硬化処理を施すことができるため、未硬化纖維シートの長さ方向にわたって均一に硬化することができる。そのため、局部的に強度の弱い部分や欠けなども発生することなく、長さ方向に均一な品質の樹脂含浸硬化シートを、高い生産性をもって製造することができる。

上述した装置により製造される樹脂含浸硬化シートは、例えばプリント配線板としてロール状に巻きとてユーザーに供給することができ、取り扱いやすく、運搬にも便利である。また、各種電子機器に応じた寸法にカットして使用する場合にも材料の無駄が少なく、製造効率も向上する。

また、本発明では、上記構成に加えて、更に前記樹脂含浸硬化シートの両側縁部をトリミングするトリミングカッター、巻取り面圧を保持するための押えロール、及び巻取り軸が、前記樹脂含浸硬化シートの走行路に沿って順に配された巻取り装置を備えていることが望ましい。

硬化後の纖維シートを巻き取る前に、その両側縁部がトリミングカッターによりトリミングされたのちに、巻取り軸に巻き取られる。この巻取り時には、その巻体の周面を予め設定された押圧力をもって押えロールにより押圧されるため、前記トリミングと相まって、整然と且つ一定の巻密度で連続的に巻き取ることができる。

更に、本発明にあって、前記搬送手段は、前記未硬化纖維シートの搬送路を挟んで配された少なくとも2組一対の回転ベルトを備えていることが好ましい。◇  
このように2組の回転ベルトを前記未硬化纖維シートを挟んで上下に配するこ

とにより、前記シートを所要の長さにわたってエンドレスベルトにより挟持することができる。そのため、得られる樹脂含浸硬化シートの厚みがより精密に制御できると共に、長さ方向での厚みの均一性も高めることができる。

前記未硬化樹脂が熱硬化性樹脂である場合には、前記樹脂硬化手段として加熱手段を採用する。この場合に、加熱方式は加熱ロール等の伝導加熱であっても、或いは加熱領域を設けた対流加熱や、遠赤外線等の放射加熱であっても良いが、熱ロス低減の観点から加熱ロール等の伝導加熱であることが好ましい。

なお、2本一対の前記加熱加圧ロールを、未硬化繊維シートの搬送方向に沿つて複数対、配することが好ましく、その場合、前記搬送方向への加熱加圧ロール対間のピッチ、及び加熱加圧ロールの径は、加熱加圧ロールの前後におけるエンドレスベルトの温度変化や、未硬化繊維シート自体が受ける圧力変動等を考慮して、適宜決定することができる。

また、前記加熱加圧ロールの加熱温度（硬化時の温度）やプレス圧力も、適宜、設定できるが、例えば、炭素系材料シートを製造する際の中間製品である未硬化繊維シートを製造する場合には、硬化時の温度としては350℃以下とし、プレス圧は線圧で $1.5 \times 10^4 \text{ N/m}$ 以上、 $1.0 \times 10^5 \text{ N/m}$ 以下とすることが好ましい。

また、本発明の前記樹脂硬化手段として、前記加熱加圧ロールに代わる前記未硬化繊維シートと前記エンドレスベルトとを流体圧力によりニップする連続加熱液圧装置を備えるようにしてもよい。

本連続加熱液圧装置に適用される加圧流体には、所望の温度にて劣化、変質等の生じない耐熱性を満足するものであれば特に制限はなく、所望の温度に応じて適宜決定すれば良い。一般的には耐熱性に優れたシリコン系オイルが好適に用いられる。

加圧流体として気体を用いることも可能であるが、通常は伝熱効率の高い液体が有利である。

本発明による連続加熱液圧装置は、上記加熱加圧ロールとは異なり、本連続加熱液圧装置を通過する間、連続的に面圧を与えることができるため、長い処理時間をする場合などに好適に用いられ、また必要に応じて前記被処理繊維シート

の面方向に複数配置しても良い。

さらに、前記加熱加圧ロールを併設することも可能である。

この連続加熱液圧装置の好適な態様によれば、被処理繊維シートをエンドレスベルトを介して連続的にかつ同時に加熱、加圧するために、高温の加圧流体が導入される。この高温の加圧流体は循環利用するが、装置内に封入して利用することもある。

この連続加熱液圧装置の好適な例としては、三菱レイヨンエンジニアリング（株）にて製造販売している「連続加圧装置」を挙げることができ、その詳細は、例えば特公平3-51205号、特公平2-62371号、特公平2-62370号などに開示されている。

また、前記樹脂硬化手段は、好ましくは少なくとも予熱部と加熱加圧部とを備えていることが望ましい。

前記予熱部において熱硬化性樹脂を予め軟化させておけば、その後に続く加熱加圧部において、樹脂含浸硬化シートの厚みを良好にコントロールすることができる。このとき、予熱部の温度は熱硬化性樹脂の粘度が最も低くなる温度以上であることが好ましい。また、加熱加圧部の温度は予熱部の温度よりも50℃以上高いことが好ましい。これにより、熱硬化性樹脂を十分硬化することができる。

更に本発明にあっては、上記樹脂含浸硬化シートの製造装置を用いて、長尺な前記未硬化繊維シートの前記未硬化樹脂を硬化させて長尺な樹脂含浸硬化シートを連続的に製造し、これを巻き取ることを含んでなることを特徴とする樹脂含浸硬化シートの製造方法をも含んでいる。

この方法発明における短纖維を抄造して得られる纖維製シートは、炭素短纖維と有機高分子系バインダーとを含んでいることが好ましい。

短纖維を抄造して得られる纖維製シートの前記短纖維としては、ポリアクリロニトリル系纖維、ポリエステル系纖維、ポリビニルアルコール纖維などの各種の合成纖維、或いは炭素纖維があり、これらの纖維の外に、補強用としてガラス纖維、アラミド纖維、セラミック系纖維を使用することができる。

これら短纖維に有機高分子系バインダーを加えて抄造し、得られる纖維製シートに、未硬化樹脂を含浸、乾燥させることにより未硬化纖維シートが得られる。

前記未硬化樹脂としては、常温において粘着性、或は流動性を示すものが好ましい。

前記樹脂含浸硬化シートを炭素化することにより、炭素系材料シートが得られる。この炭素化処理装置としては、一般的に炭素繊維用の焼成炉を用いることができ、この焼成炉には、被処理体を水平方向に移送する横型焼成炉と、被処理体を垂直方向に移送する縦型焼成炉がある。前記樹脂含浸硬化シートを炭素化する場合に、縦型焼成炉を用いることも可能であり、同縦型焼成炉はガイドロールを設置する必要性が無いなどの有利な点もあるが、雰囲気ガスのシール性や、異常時のハンドリング性等を考慮すれば、横型焼成炉を採用することが好ましい。

従って、本発明では、短纖維を抄造して得られ、未硬化樹脂を含む長尺な未硬化繊維シートを硬化させて製造される樹脂含浸硬化シートを炭素化して炭素系材料シートを製造するための装置を提供する。この装置は、前記樹脂含浸硬化シートを水平方向に連続して移送し炭素化する炭素化処理室と、同炭素化処理室内に配されたガイドロールとを備えてなることを特徴とする炭素系材料シートの製造装置を主要な構成としている。

前記ガイドロールとしては黒鉛製の丸棒又は丸パイプを採用することが好ましく、このロール両端を黒鉛製のロール支持台にて支持するだけの簡易な構造であっても、黒鉛自体の自己潤滑性のため容易に回転可能である。なお、ガイドロールを複数配する場合に、ロールピッチは、樹脂含浸硬化紙の重量、炭素化処理時の張力に応じて適宜決定することができる。

前記炭素化処理室内にガイドロールを設置しない場合には、樹脂含浸硬化シートがその自重により炭素化処理室の底面に擦れて、割れや欠けの誘発因子になり、炭素化処理後に得られた炭素系材料シートの品質が低下する。

得られる長尺の炭素系材料シートは、例えば多孔質炭素電極基材として必要な所定の長さに切断することもできるが、上述したように硬化及び炭素化を連続的に行うことにより、得られる炭素系材料シートは長さ方向に均一な十分な柔軟性を備えている。そのため、ロール状に巻きとることができる。

そこで、本発明は、前記炭素系材料シートの両側縁をトリミングするトリミングカッターと、巻取り面圧を保持するための押えロールと、巻取り軸とが、前記

炭素系材料シートの走行路に沿った順に配されてなる巻取り装置を更に備えていいことが好ましい。前記巻取り装置としては、巻取りボビンの切替え作業が容易な2軸ターレット巻取り装置を採用することが、生産効率が向上するため好ましい。

また、本発明は、短纖維を抄造して得られ、未硬化樹脂を含む長尺な未硬化の纖維シートを搬送する搬送手段と、前記未硬化纖維シートの前記未硬化樹脂を硬化させて樹脂含浸硬化シートに成形する樹脂硬化手段とを有し、前記搬送手段は、駆動ロールと、従動ロールと、前記駆動ロール及び従動ロールに掛け回されるエンドレスベルトとからなる少なくとも1組の回転ベルトを備えてなる樹脂含浸硬化シートの製造装置を用いて、長尺な前記未硬化纖維シートの前記未硬化樹脂を硬化させて長尺な樹脂含浸硬化シートを連続的に製造すること、上記炭素化装置を用いて長尺な前記樹脂含浸硬化シートを炭素化させて長尺な炭素系材料シートを連続的に製造し、次いで同炭素系材料シートを巻き取ることを含んでなることを特徴とする炭素系材料シートの製造方法をも主要な構成としている。

前記炭素系材料シートを外径が75mm以上のロールに巻き取ることができるよう、同シートに十分な柔軟性をもたせるためには、前記シートは、厚みが0.05～0.5mm、嵩密度が0.35～0.8g/cm<sup>2</sup>、曲げ強度が45MPa以上であることが好ましい。更には、短纖維として平均直径が5μm未満、纖維長が3～10mmの極細短纖維を、総纖維量の50重量%以上含んでいることが好ましい。

短纖維を抄造して得られる纖維製シートの前記短纖維としては、炭素纖維の外に、ポリアクリロニトリル系、ポリビニールアルコール、ポリエステル系の有機高分子纖維であってもよく、更にはその補強用としてガラス纖維、アラミド纖維、セラミック系纖維を使用することができる。

前記未硬化樹脂としては、常温において粘着性、或は流動性を示すものが好ましく、特に炭素系材料シートを製造する場合にあっては、前記未硬化樹脂として、炭素化後、導電性物質として残存するフェノール樹脂、フラン樹脂等が好ましく使用され、同樹脂の濃度は5wt%以上、70wt%以下であることが好ましい。

更に、本件発明によれば、短纖維を抄造して得られる纖維製シートが、炭素短纖維と有機高分子系バインダーとを含んでいることが望ましい。これにより、炭素短纖維を抄造した際の纖維製シートの強度を確保することができる。

前記炭素短纖維の平均直径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。これにより、炭素系材料シートの平滑性やその他電気抵抗の低減化を達成することができる。また、抄紙時の分散性の観点から、纖維長 $3\text{ mm}$ 以上、 $10\text{ mm}$ 以下であることが好ましい。

また、前記有機高分子系バインダーの炭化収率は $40\text{ wt\%}$ 以下であることが好ましい。これにより、炭素系材料シートの気体透過性を確保できる。有機高分子系バインダーとしては、例えばポリビニルアルコールのパルプ状物又は短纖維が好適である。この有機高分子系バインダーの前記纖維製シートに対する含有率は $5\text{ wt\%}$ 以上、 $40\text{ wt\%}$ 以下であることが好ましい。

更に、本発明によれば、前記未硬化樹脂を含浸した纖維シートを予熱してから、加熱加圧することによって、樹脂含浸硬化シートを製造することができる。前記したように、予熱により熱硬化性樹脂を軟化させ、その後に続く加熱加圧によって、樹脂含浸硬化シートの厚みを良好にコントロールできる。

また、前記加熱加圧する際の温度が予熱温度より $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上高いことが好ましい。これにより、熱硬化性樹脂を十分硬化することができる。

ここで、前記予熱温度は熱硬化性樹脂の粘度が最も低くなる温度以上であることが、更に好ましい。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明における好適な樹脂含浸硬化シートの製造装置の概略図である。

第2図は、本発明における他の好適な樹脂含浸硬化シートの製造装置の概略図である。

第3図は、本発明における他の好適な樹脂含浸硬化シートの製造装置における加熱加圧装置の概略断面図である。

第4図は、本発明における好適な炭素系材料シートの製造装置の概略図である

第5図は、本発明における炭素系材料シートの巻取り装置の概略図である。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態について、図面を参照して具体的に説明する。

第1図は、本発明による好適な第1実施形態である樹脂含浸硬化シートの製造装置10を概略的に示している。なお、本実施形態では樹脂含浸硬化シートとして、炭素系材料シートを製造する際の中間製品である、炭素化可能な熱硬化性樹脂が含浸、硬化された樹脂含浸硬化シートを製造する場合について説明する。但し、本発明の樹脂含浸硬化シートの製造装置は、炭素系材料シートの中間製品である前記樹脂含浸硬化シートの製造に限定されるものではなく、例えば、プリンタ配線基板などを製造する場合にも使用できる。

前記樹脂含浸硬化シートの製造装置 10 は、短纖維を抄造して得られた長尺な纖維製シートに未硬化の熱硬化性樹脂を付与した未硬化纖維シート 1a を、連続的に加熱することにより前記熱硬化性樹脂を硬化させて、長尺な樹脂含浸硬化シート 1b を連続的に製造する装置である。

前記樹脂含浸硬化シートの製造装置 10 は、長尺なシート状物（未硬化纖維シート 1a、樹脂含浸硬化シート 1b）1 を連続的に搬送する搬送手段を備えている。同搬送手段は、搬送方向の上流側に駆動ロール 2a を配すると共に、同搬送方向の下流側に従動ロール 2b を配し、これら駆動ロール 2a 及び従動ロール 2b にエンドレスベルト 2c を掛け回して構成される 1 組の回転ベルト 2 を備えている。前記エンドレスベルト 2c の上面が前記シート状物 1a、1b の搬送面となっている。なお、本実施形態では駆動ロール 2a を搬送方向上流側に、従動ロール 2b を搬送方向下流側に配しているが、この駆動ロール 2a と従動ロール 2b とを互いに逆側に配することもできる。

前記樹脂含浸硬化シートの製造装置 10 は更に、前記未硬化繊維シート 1a の熱硬化性樹脂を硬化させて樹脂含浸硬化シート 1b に成形する樹脂硬化手段 3 を備えている。同樹脂硬化手段 3 としては、第 1 図に示すごとく、前記シート状物

を前記エンドレスベルト 2 c と共にニップするよう、前記シート状物 1 及び前記エンドレスベルト 2 c を挟んで上下に配された 2 本の加熱加圧ロール 3 a を一对として、シート状物 1 の搬送方向に 3 対、配されている。同加熱加圧ロール 3 a は、その両端又は多点にて支持されている。なお、同加熱加圧ロール 3 a の熱源としては電気や熱媒などを適宜採用することができる。

前記加熱加圧ロール 3 a の径、及び 3 対の加熱加圧ロール 3 a 対のピッチは、加熱加圧ロール 3 a の前後におけるエンドレスベルト 2 c の温度変化、及びシート状物 1 自体が受ける圧力変動等を考慮して、適宜決定される。また、加熱加圧ロールの温度及びプレス圧力は、熱硬化性樹脂材料に応じて適宜設定される。例えば、炭素系材料シートを製造する際の途中製品である樹脂含浸硬化シート 1 b を製造する場合には、炭素化可能な樹脂を硬化させる際の温度領域としては 350 ℃以下であり、プレス線圧力は未満線圧は  $1.5 \times 10^4$  N/m 以上、 $1.0 \times 10^5$  N/m 以下に設定することが好ましい。

第 2 図は、本発明による好適な上記第 1 実施形態の変形例による樹脂含浸硬化シートの製造装置 1 1 を概略的に示している。なお、上述した実施形態と同一の構成については同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。

同樹脂含浸硬化シートの製造装置 1 1 は、駆動ロール 2 a 及び従動ロール 2 b にエンドレスベルト 2 c を掛け回して構成される回転ベルト 2 が、搬送される前記シート状物 1 a, 1 b を挟んで上下に一組ずつ配されている。即ち、前記シート状物 1 a, 1 b は上下の回転ベルト 2 の各エンドレスベルト 2 c によって挟持されて搬送される。

本装置 1 1 にあっては、2 本の加熱加圧ロール 3 a は、上下のエンドレスベルト 2 c により挟持された前記シート状物 1 を、前記エンドレスベルト 2 c の外側からニップするように配されている。

このように 2 組の回転ベルト 2 をシート状物 1 を挟んで上下に配することにより、前記シート状物 1 は加熱加圧ロール 3 a の設置個所だけでなく、所要の長さにわたってエンドレスベルト 2 c により挟持されるため、得られる樹脂含浸硬化シート 1 b の厚みをより精密に制御できると共に、長さ方向での厚みの均一性が高まる。

第3図は、未硬化の繊維シートに含浸している熱硬化性樹脂を連続的に加熱加圧するための樹脂硬化手段の他の好適な実施形態を示している。この樹脂硬化手段の詳細は、既述したとおり、例えば特公平2-62371号公報などに開示され、三菱エンジニアリング（株）からも製造販売されている「連続加圧装置」を適用することができる。前記樹脂硬化手段である連続加熱加圧装置30は、前記未硬化繊維シート1aと前記エンドレスベルト2cとを高温高圧の流体によりニップするとともに加熱加圧するものである。

図示された連続加熱加圧装置30は、前後左右に側壁部31aを有し、その開口面が上下一対の各エンドレスベルト2cの裏面に対向して配された金属製匣体31を備えている。同金属製匣体31の底部31bには、同金属製匣体31とエンドレスベルト2cの裏面との間の加圧空間に高温高圧の加熱流体を外部から導入する導入口31cが形成されると共に、同加熱流体を外部に排出する排出口31dが形成されている。

また、前記金属製匣体31の全側壁部31aの開口側端面部には連続してシール部32を有している。このシール部32は、前記側壁部31aの開口側端面に沿って連続して形成された摺動部材嵌合溝32aと、同摺動部材嵌合溝32aに摺動自在に嵌着された摺動部材33を備えている。前記金属製匣体31の側壁部31aには、摺動部材嵌合溝32aの底面と摺動部材33の嵌着端面との間の空間部を低圧にするダンパ用流体の吸引通路32a-1が形成されている。ダンパ用流体の吸引に代えて、前記空間部にスプリング類を介装することもできる。勿論、この場合には前記吸引通路32a-1や図示せぬ吸引源、そのための配管なども排除できる。

さらに前記摺動部材33には、そのエンドレスベルト2cに対向する端面及び前記摺動部材嵌合溝32aとの嵌着面間を連通し、エンドレスベルト2cに対向する端面でスリット状に開口するシール用流体通路33aが形成されている。このシール用流体通路33aの導入側端部と対向する前記摺動部材嵌合溝32aの対応部には外部からシール用流体を導入するシール用流体導入路32a-2が形成されている。前記金属製匣体31は図示せぬ装置の枠体などに固設支持される。

本装置に適用される高温の加圧流体には、所望の温度で劣化や変質等の生じない耐熱性を備えているものであれば特に制限はされず、樹脂の硬化温度に応じて適宜選択できる。一般的には耐熱性に優れたシリコン系オイルが使われる。加圧流体として気体を用いることも可能であるが、通常は伝熱効率の高い液体の方が有利である。

高温の加圧流体が金属製匣体31の導入口31cから同匣体31の内部空間に導入され、排出口31dから外部へと排出される。図示例にあっては、高温の加圧流体は、外部に設置された図示せぬ送流ポンプにより吐出される高圧流体が同じく図示せぬ加熱装置により所要の温度まで加熱され、金属製匣体31の内部へと導入されたのち、排出口31dを介して外部へと排出され、前記流体ポンプに戻している。本発明にあっては、このように加熱加圧流体を循環させずに、前記金属製匣体31の内部に封入することもできる。この場合には、金属製匣体31に加熱温度の制御機構をもつ加熱装置を付設する必要がある。

前記高温の加圧流体を金属製匣体31の内部空間に導入すると同時に、上記シール用流体導入路32a-2から摺動部材33のシール用流体通路33aを介してシール用流体が導入され、前記摺動部材33のエンドレスベルト2cと対向する端面から高圧で噴出させる。このシール用流体の噴出により、金属製匣体31の内部空間に導入された高温加圧流体は金属製匣体31の外部に漏出することが防げるようになる。

こうして、金属製匣体31の内部空間に加熱加圧流体を導入することにより、エンドレスベルト2cを介して搬送される未硬化繊維シート1aは、同じくエンドレスベルト2cを介して加熱加圧流体により連続的にかつ同時に均一に加熱加圧され、熱硬化性樹脂が硬化されて、厚さの均等な樹脂含浸硬化シート1bが連続して製造される。この硬化処理時に、金属製匣体31に形成された摺動部材嵌合溝32aに摺嵌された上記摺動部材33は、摺動部材嵌合溝32a及び摺動部材33間のダンバ機能と前記シール用流体の噴出とが相まって、常にエンドレスベルト2cとの間に僅かな隙間を有するため、摺動部材33がエンドレスベルト2cの裏面に摺接することがなく、エンドレスベルト2cの損傷が防止される。

特に、本実施形態による連続加熱加圧装置30は、第1図に示した実施形態に

おける加熱加圧ロール 3 a とは異なり、シート状物 1 が同装置 3 0 を通過する間、流体圧により加圧されるだけであり、且つ連続的に面圧を与えることができるため、エンドレスベルト 2 c の表面に機械的な摺接作用が働く、しかも処理時間が長い場合などには好適である。また要求されれば、前記シート状物の搬送方向に或いは幅方向に複数対配置することもできる。また、本実施形態にあっても、上記加熱加圧ロール 3 a を併用することができる。

上述のように、本発明に係る樹脂含浸硬化シートの製造装置 1 0 は、長尺なシート状物 1 を連続的に搬送しながら、同時に加熱加圧できるため、シート状物 1 の長さ方向にわたって均一に加熱加圧することができる。その結果、局部的に強度の弱い部分や欠けなども発生することなく、長さ方向に均一な品質の樹脂含浸硬化シート 1 b を、高い生産性をもって製造することができる。

第 4 図は、本発明の第 2 実施形態である炭素系材料シートの製造装置 2 0 を概略的に示している。

前記炭素系材料シートの製造装置 2 0 は、長尺な前記樹脂含浸硬化シート 1 b の前記樹脂を炭素化して、炭素系材料シート 1 c を連続的に製造する装置である。

前記炭素系材料シートの製造装置 2 0 は、シート状物（樹脂含浸硬化シート 1 b, 炭素系材料シート 1 c）を水平方向に搬送して炭素化する横型焼成炉を採用している。同横型焼成炉における炭素化処理室 4 の底壁 4 a には複数のガイドロール支持台 5 a が一定の間隔で設置され、同ガイドロール支持台 5 a にはガイドロール 5 b がその両端で、或いは複数点で支持されている。前記シート状物 1 b, 1 c は複数の前記ガイドロール 5 b の上面を水平方向に搬送される。なお、図中、符号 4 b は炭素化処理室の天板を示す。

前記ガイドロール 5 b は黒鉛製の丸棒又は丸パイプの両端を、黒鉛製の前記支持台 5 a により支持するだけの簡易な構造であり、前記ガイドロール 5 b は黒鉛自身の自己潤滑性のため容易に回転可能である。

なお、複数の前記ガイドロール 5 b のピッチは、シート状物 1 b, 1 c の重量、及び炭素化処理時の前記シート状物 1 b, 1 c の張力に応じて、前記シート状物 1 b, 1 c が炭素化処理室 4 の底壁 4 a に接触し、擦れることがないように適

宜、決定される。また、炭素系材料シート1cを製造する場合には、前記炭素化処理室4内の温度を1000℃以上に設定する。

炭素化処理室4内に前記ガイドロール5bを設置することにより、樹脂含浸硬化シート1b及び炭素系材料シート1cは、前記処理室4の全長にわたって所定の高さを安定して走行することが可能となる。その結果、前記樹脂含浸硬化シート1b及び炭素系材料シート1cが自重により炭素化処理室4の底面4aに接触して、割れや欠けの誘発因子が生じることがなく、高品質の炭素系材料シート1cを製造することが可能になる。

第5図は、本発明の好適な巻取り装置13の一例を概略的に示している。

前記巻取り装置13の巻取り部には、巻取り中の巻取りボビン6aと、スタンバイボビン6bとを備えた2軸ターレットワインダー6が設置されている。

前記巻取り装置13は更に、前記ターレットワインダー6の上流側に、長尺な炭素系材料シート1cの幅方向の両端をトリミングするためのトリミングカッター7を備えている。更に、前記巻取りボビン6aの近傍には、同巻取りボビン6aに対する炭素系材料シート1cの巻取り面圧を一定に保持するための押えロール8を備えている。この押えロール8は巻取り面に接触させて配置してもよく、或いは巻取り面に対して非接触に配置することもできる。

炭素化処理を終えて得られた長尺な炭素系材料シート1cは、前記トリミングカッター7により幅方向の両端が切断されて巻取り端面が揃えられ、そして前記押えロール8により巻取り面圧を一定に保持された状態で、巻取りボビン6aに巻き取られる。

以下、本発明について実施例及び比較例を挙げて具体的に説明する。

なお、以下の実施例及び比較例において、繊維製シート及び熱硬化性樹脂には以下の同一のものを採用した。

(繊維製シート)

炭素短纖維の抄造シート状物：幅350mm、厚み0.5mm

炭素短纖維の平均直径：4μm

炭素短纖維の平均纖維長：3mm

バインダー：PVA短纖維、炭素纖維比15wt%含有

(熱硬化性樹脂)

フェノール樹脂（大日本インキ化学（株）社製フェノライトJ-325）の20質量%メタノール溶液に、上記繊維製シートを浸漬し、炭素繊維100重量部に対し120重量部付着させた。

「実施例1」

図2に示すように、回転ベルト2をシート状物の搬送路を挟んで上下に2組設置し、且つ2本1対の加熱加圧ロール3aを6対、搬送方向に一定の間隔で設置した樹脂含浸硬化シートの製造装置を使用した。前記加熱加圧ロール3aは全て直径が160mmであり、加熱加圧ロール3a対のピッチはシート状物の搬送方向に220mmとした。前記加熱加圧ロール3aは、温度が300℃で $5 \times 10^4$ N/mのニップ圧力条件とし、1番目の加熱加圧ロール対から6番目の加熱加圧ロール対までの滞在時間を2分とし、処理速度0.66m/分で連続的に硬化処理した。

次いで、図4に示すような、炭素化処理室4内部に樹脂含浸硬化シートのガイドロール5bを有する横型焼成炉を採用した炭素系材料シートの製造装置を用いて、連続的に炭素化処理した。前記ガイドロール5bは直径が12mmであり、ガイドロールのピッチはシート状物の搬送方向に30mmとした。前記処理室4内の最高温度を2000℃、同処理室4の滞在時間を10分とし、連続的に炭素化処理した後、得られた炭素系材料シートを図5に示す巻取り装置によりロール状に巻き取った。

得られた炭素系材料シートは、割れや欠け等の問題はなくハンドリング性にも優れた曲げ強度の高い高品質のものであった。また、長尺な炭素系材料シートを連続的に製造することができ、生産効率も高い。

「実施例2」

予熱部と、加熱加圧ロールと、2組のエンドレスベルトとを備えた樹脂含浸硬化シートの製造装置を使用した。前記予熱部は200℃の熱風を吹き込みベルト温度を135℃になるようにした。さらに続く1番目の加熱加圧ロールにて、300℃、線圧 $6.6 \times 10^4$ N/mにてプレスし、連続的に硬化処理した。

次いで、実施例1と同様に炭素化処理し、ロール状に巻き取った。

得られた炭素系材料シートは、割れや欠け等の問題なくハンドリング性にも優れ、曲げ強度が 82 MPa であり、良好な品質であった。また、長尺な炭素系材料シートを連続的に製造することができるため、生産効率も高いことが実証された。

#### 「実施例 3」

実施例 1 の樹脂含浸硬化シートの製造装置にあって、その樹脂硬化手段として加熱加圧ロールに代えて図 3 に示す加熱加圧装置を使用し、ニップ圧を  $5 \times 10^4 \text{ N/m}^2$  で同装置中の滞在時間 2 分でプレスした以外は、実施例 1 と同一条件で連続的に硬化処理した。

次いで、実施例 1 と同様に炭素化処理し、ロール状に巻き取った。

得られた炭素系材料シートは、表面が平滑な均一な厚さをもち、割れや欠け等がなく、ハンドリング性にも優れ、曲げ強度が 85 MPa であり、良好な品質であった。また、長尺な炭素系材料シートを連続的に製造することができるため、生産効率も極めて高い。

#### 「比較例 1」

樹脂含浸硬化シートの製造装置としてホットプレスを採用し、半回分式として長尺な未硬化繊維シートに硬化処理を施した以外は、実施例 1 と同様の条件で長尺の炭素系材料シートを製造した。

ホットプレスでの処理温度、圧力、処理時間について各種条件を変更して製造したが、いずれの条件であっても炭素化処理して最終的に製造された炭素系材料シートは、プレス境界線付近で非常に脆くなり品質が低下し、更には柔軟性にも欠け、ハンドリング性の劣るものであった。

#### 「比較例 2」

ガイドロール 5 b を設置していない横型焼成炉を用いて炭素化を行った以外は、実施例 1 と同様の条件で長尺な炭素系材料シートを製造した。

得られた炭素系材料シートはその表面に、焼成炉の底壁との擦れにより発生したと考えられる毛羽立ちが認められ、更には炭素系材料シートの搬送方向と直交する幅方向の端部に欠けが生じており、品質及び製品歩留りの低いものであった。

以上、説明したように、本発明の樹脂含浸硬化シートの製造装置を採用することにより、連続的に搬送される長尺な未硬化繊維シートに、加熱、加圧を同時に連続的に行うことができるため、従来の回分式硬化方法と比較して生産性及び炭素系材料シートのハンドリング性が著しく向上する。更には、本発明の炭素系材料シートの製造装置を使用することにより、炭素系材料シートに割れや欠けを生じることなく品質に優れた炭素系材料シートを製造することが可能になる。このように長尺な炭素系材料シートを連続的に製造することができるため、生産性の向上を図ることができ、高品質で長尺な炭素系材料シートのロール状での供給が可能になる。

## 請 求 の 範 囲

1. 短纖維を抄造して得られ、未硬化樹脂を含む長尺な未硬化の纖維シートを搬送する搬送手段と、前記未硬化纖維シートの前記未硬化樹脂を硬化させて樹脂含浸硬化シートに成形する樹脂硬化手段とを有し、

前記搬送手段は、駆動ロールと、従動ロールと、前記駆動ロール及び従動ロールに掛け回されるエンドレスベルトとからなる少なくとも1組の回転ベルトを備えてなることを特徴とする樹脂含浸硬化シートの製造装置。

2. 前記樹脂含浸硬化シートの両側縁をトリミングするトリミングカッター、巻取り面圧を保持するための押えロール、及び巻取り軸が、前記樹脂含浸硬化シートの走行路に沿って順に配されてなる巻取り装置を更に備えてなる請求の範囲第1項記載の樹脂含浸硬化シートの製造装置。

3. 前記搬送手段は、前記未硬化纖維シートの搬送路を挟んで上下に配された少なくとも2組一対の回転ベルトを備えてなる請求の範囲第1又は第2項記載の樹脂含浸硬化シートの製造装置

4. 前記樹脂硬化手段は、前記未硬化纖維シートを前記エンドレスベルトを介してニップするよう配された2本一対の加熱加圧ロールを備えてなる請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の樹脂含浸硬化シートの製造装置。

5. 前記樹脂硬化手段は、前記未硬化纖維シートを前記エンドレスベルトを介してニップするよう配された加熱液圧装置を備えてなる請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の樹脂含浸硬化シートの製造装置。

6. 前記樹脂硬化手段は、少なくとも予熱部と加熱加圧部とを備えてなる請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の樹脂含浸硬化シートの製造装置

7. 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の樹脂含浸硬化シートの製造装置を用いて、長尺な前記未硬化纖維シートの前記未硬化樹脂を硬化させて長尺な樹脂含浸硬化シートを連続的に製造し、これを巻き取ることを含んでなることを特徴とする樹脂含浸硬化シートの製造方法。

8. 短纖維を抄造して得られる纖維製シートが、炭素短纖維と有機高分子系バインダーとを含んでなる請求の範囲第7項記載の樹脂含浸硬化シートの製造方法。

9. 短纖維を抄造して得られ、未硬化樹脂を含む長尺な未硬化纖維シートを硬化させて製造される樹脂含浸硬化シートを炭素化して炭素系材料シートを製造するための装置であって、

前記樹脂含浸硬化シートを水平方向に連続して移送しながら炭素化する炭素化処理室と、同炭素化処理室内に配されたガイドロールとを備えてなることを特徴とする炭素系材料シートの製造装置。

10. 前記炭素系材料シートの両側縁をトリミングするトリミングカッターと、巻取り面圧を保持するための押えロールと、巻取り軸とが、前記炭素系材料シートの走行路に沿って順に配されてなる巻取り装置を更に備えてなる請求の範囲第9項記載の炭素系材料シートの製造装置。

11. 短纖維を抄造して得られ、未硬化樹脂を含む長尺な未硬化の纖維シートを搬送する搬送手段と、前記未硬化纖維シートの前記未硬化樹脂を硬化させて樹脂含浸硬化シートに成形する樹脂硬化手段とを有し、前記搬送手段は、駆動ロールと、従動ロールと、前記駆動ロール及び従動ロールに掛け回されるエンドレスベルトとからなる少なくとも1組の回転ベルトを備えてなる樹脂含浸硬化シートの製造装置を用いて、長尺な前記未硬化纖維シートの前記未硬化樹脂を硬化させて長尺な樹脂含浸硬化シートを連続的に製造すること、請求の範囲第10項記載の炭素化装置を用いて長尺な前記樹脂含浸硬化シートを炭素化させて長尺な炭素系材料シートを連続的に製造し、次いで同炭素系材料シートを巻き取ることを含んでなることを特徴とする炭素系材料シートの製造方法。

12. 短纖維を抄造して得られる纖維製シートが、炭素短纖維と有機高分子系バインダーとを含んでなる請求の範囲第11項記載の炭素系材料シートの製造方法。

13. 前記炭素短纖維の平均直径を $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満とする請求の範囲第11項又は第12項記載の炭素系材料シートの製造方法

14. 前記有機高分子系バインダーの炭化収率を $40\text{ wt\%}$ 以下とする請求の範囲第11項～第13項のいずれかに記載の炭素系材料シートの製造方法。

15. 前記未硬化樹脂を含浸した纖維シートを予熱してから、加熱加圧することによって、樹脂含浸硬化シートを製造する請求の範囲第11項～第14項のいず

れかに記載の炭素系材料シートの製造方法。

16. 前記加熱加圧する際の温度を予熱温度より 50 ℃以上高く設定する請求の範囲第 15 記載の炭素系材料シートの製造方法。

00000000000000000000000000000000

## 要 約 書

本発明は、短纖維を抄造して得られ未硬化樹脂を含む長尺な未硬化纖維シートを連続的に硬化して樹脂含浸硬化シートを製造し、次いで連続的に炭素化して巻取り可能な炭素系材料シートの製造装置と製造方法とを提供することを目的としている。

この目的は、長尺な未硬化纖維シート(1a)を、駆動ロール(2a)と、従動ロール(2b)と、これらロール(2a, 2b)に掛け回されるエンドレスベルト(2c)とからなる1組の回転ベルト(2)を備えた搬送手段により搬送する。前記未硬化纖維シート(1a)を前記エンドレスベルト(2c)を介してニップするよう配された樹脂硬化手段(3)により加熱加圧して樹脂含浸硬化シート(1b)を製造する。更に、前記樹脂含浸硬化シートを水平方向に連続して移送し、炭素化材料を炭素化する炭素化処理室と、同炭素化処理室内に配されたガイドロールとを備えた炭素系材料シートの製造装置により前記樹脂含浸硬化シートを炭素化して炭素系材料シートを連続的に製造して、これを巻き取ることにより、生産効率が著しく向上し、ハンドリング性と輸送性にも優れている。